

## **RbMn<sub>4</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>: УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ**

**Кириухина Г.В., Якубович О.В., Шванская Л.В.**

*МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва, g-biralo@yandex.ru*

Ограниченные бесцветные монокристаллы ортофосфата рубидия и марганца в форме удлинённых призм (рис. 1) были получены методом гидротермального синтеза в многокомпонентной фосфатной системе в присутствии минерализаторов.

Кристаллическая структура RbMn<sub>4</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> была впервые уточнена на базе порошковых рентгенодифракционных данных методом Ритвельда с использованием исходной структурной модели, установленной ранее [Матвиенко, 1981] для изотипных фосфатов [Daidough, 1999]. Нам удалось получить существенно более точные значения координат атомов этой фазы на основе монокристалльного рентгеновского экспериментального материала, зарегистрированного в полной сфере обратного пространства на четырёхкружном рентгеновском дифрактометре Xcalibur-S с высокочувствительным CCD-детектором (MoK $\alpha$ -излучение) от монокристалла размером 0.341×0.147×0.090 мм. Интенсивности отражений скорректированы с учетом фактора Лоренца и поляризационного эффекта. Эмпирическая поправка на поглощение введена при моделировании формы монокристалла. Кристаллическая структура уточнена до R 0.0243 в анизотропном приближении тепловых колебаний атомов (табл. 1). Степень окисления атомов Mn (2+) подтверждена локальным балансом валентностей.

Основа кристаллической структуры RbMn<sub>4</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> – катионный каркас из делящих ребра и вершины полиэдров марганца. Атомы марганца формируют по-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры RbMn<sub>4</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub>

Пространственная группа, Z	<i>Pnmm</i> , 4
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	16.746(8), 9.877(3), 6.449(1)
Излучение $\lambda$ , Å	MoK $\alpha$ ; 0.71073
Число отражений: измеренных / независимых ( <i>N</i> <sub>1</sub> ) / с <i>I</i> > 4 $\sigma$ ( <i>I</i> ) ( <i>N</i> <sub>2</sub> )	19493 / 1679 / 1653
Число уточняемых параметров	110
<i>R</i> 1/ $\omega$ R2 по <i>N</i> 1	0.0248 / 0.0543
<i>R</i> 1/ $\omega$ R2 по <i>N</i> 2	0.0243 / 0.0541
<i>S</i>	1.157

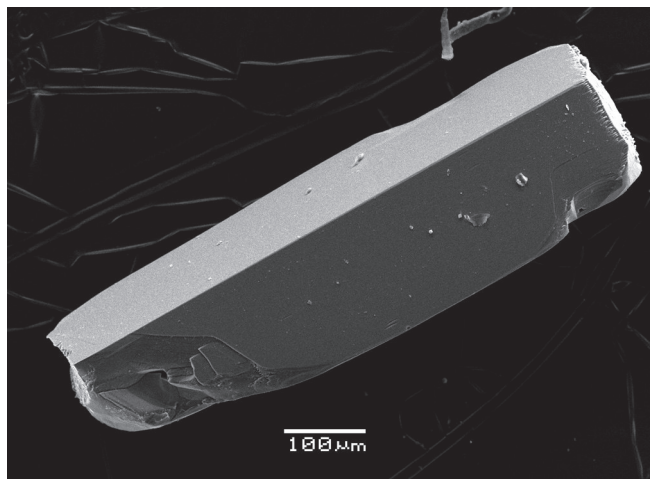


Рис. 1. Длиннопризматический габитус кристаллов RbMn<sub>4</sub>[PO<sub>4</sub>]<sub>3</sub> на снимке, полученном на растровом электронном микроскопе

лиэдры трёх сортов: пятивершинники (тригональные бипирамиды) MnIO<sub>5</sub>, октаэдры [4+2] Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и сильно искаженные октаэдры [5+1] Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. Последние делят противоположные ребра соседних полиэдров, а также смежные к ним с октаэдрами Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> с образованием цепочек, которые связываются полиэдрами Mn<sub>3</sub>O<sub>6</sub> в гофрированные слои, параллельные плоскости (100) (рис. 2). Димеры связанных по ребрам пятивершинников MnIO<sub>5</sub> объединяют вершинами два соседних гофрированных слоя в трёхмерный кати-

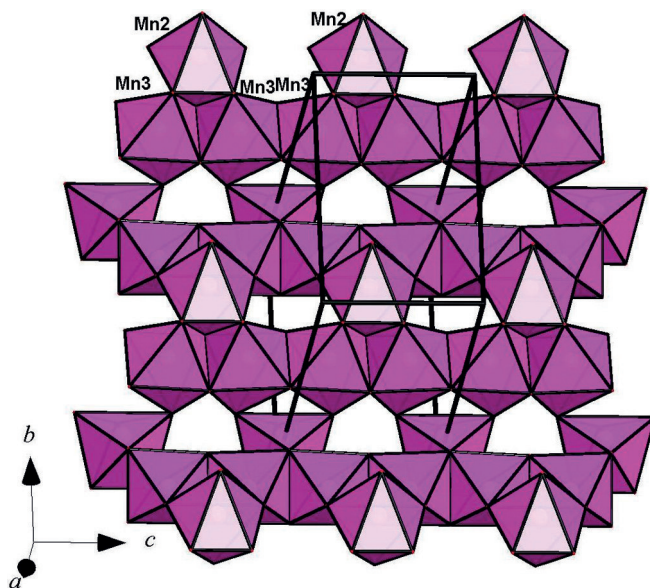


Рис. 2. Слой из марганцевых октаэдров в аксонометрической проекции

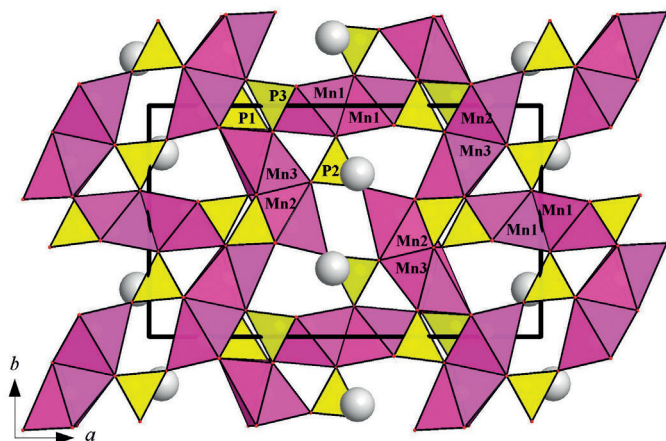


Рис. 3. Кристаллическая структура  $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$  в проекции  $xy$

онный каркас (рис. 3). Фосфатные тетраэдры делят все вершины и часть рёбер с полиэдрами марганца. В каналах структуры размещаются атомы рубидия. Его координационное число  $[6+2]$  соответствует тригональной призме с «крышечками» по обеим сторонам треугольного основания.

Изученное соединение является членом морфотропного ряда ортофосфатов и арсенатов с переходными и в основном щелочными металлами, общая формула которых –  $\text{AM}_4[\text{XO}_4]_3$ , где  $A = \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4, \text{Na}$ ;  $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}$ ;  $X = \text{P}, \text{As}$ . Для всех фаз характерны трёхмерные катионные каркасы из  $M$ -полиэдров и ортоанионные тетраэдры. Для рубидиевых членов ряда прослеживается тенденция уменьшения параметров элементарной ячейки вслед за уменьшением радиуса  $M^{2+}$ -катиона: так, уменьшение ионного радиуса в ряду  $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}^{2+} - \text{Co}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Ni}^{2+}$  сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки от 6.449(1), 16.746(8), 9.877(3) Å в  $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$  до 6.1846(2), 16.3458(6), 9.4837(4) Å в  $\text{RbNi}_4[\text{PO}_4]_3$  [Im, 2014].

Известны и другие структурные модификации кристаллов  $\text{AM}_4[\text{PO}_4]_3$  с близкими параметрами элементарных ячеек, кристаллизующиеся в пространственных группах  $Pm\bar{c}n$ ,  $Cmcm$ ,  $P2_1/n$ ,  $Cmc2_1$ . Для всех структур с примитивной ячейкой Браве характерна псевдосимметрия, обусловленная наличием псевдотрансляции  $C$ -решётки. Вхождение конкретного катиона среднего размера в «протоструктуру» с про-

странственной группой  $Cmcm$ , приводит к небольшим подвижкам атомов, следствием чего является понижение симметрии решетки от базоцентрированной до примитивной [Якубович, 1986]. Интересно, что выдвинутое в работе [Якубович, 1986] предположение о гипотетической структуре с симметрией  $Cmcm$  было реализовано для соединения  $\text{NaNi}_4[\text{PO}_4]_3$  [Anderson, 1985]. Основным отличием разных структурных модификаций  $\text{AM}_4[\text{PO}_4]_3$  является смещение позиций  $M^{2+}$ -катиона, которое сопровождается понижением симметрии, изменением координационного числа, координационного многогранника переходного металла, и степени полимеризации  $M$ -полиэдров от 3D каркаса в  $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$  (пр. гр.  $Pnnm$ ) до 2D постройки в  $\text{KMn}_4[\text{PO}_4]_3$  (пр. гр.  $Pm\bar{c}n$ ) [Якубович, 1986]. Характер пустот структур семейства остаётся неизменным – это каналы шестиугольного сечения, заселенные крупными одновалентными катионами.

Планируется изучение вероятных обменных взаимодействий между магнитно-активными ионами  $\text{Mn}^{2+}$  в соединении  $\text{RbMn}_4[\text{PO}_4]_3$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-03-00908.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Матвиенко Е.Н., Якубович О.В., Симонов М.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура  $\text{K}, \text{Fe}^{2+}$ -ортофосфата  $\text{KFe}_4[\text{PO}_4]_3$ . Доклады АН СССР. 1981. Т. 259. С. 591-595.
2. Якубович О.В., Евдокимова О.А., Мельников О.К., Симонов М.А. Кристаллическая структура нового  $\text{K}, \text{Mn}^{2+}$ -ортофосфата  $\text{KMn}_4[\text{PO}_4]_3$ . Гомеотипия  $\text{KMn}_4[\text{PO}_4]_3$  и  $\text{KFe}_4[\text{PO}_4]_3$  // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 258–263.
3. Anderson J.B., Moring J., Kostiner E. Disorder in the crystal structure of  $\text{NaNi}_4(\text{PO}_4)_3$  // J. Sol. St. Chem. 1985. V. 60. P. 358–365.
4. Daidough A., Pico C., Veiga M.L. Structure features and ionic conductivity of the  $\text{AM}_4(\text{PO}_4)_3$  orthophosphates: ( $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$ ;  $M = \text{Ni}, \text{Mn}$ ) // Sol. St. Ionics. 1999. V. 124. P. 109–117.
5. Im Y., Kim P., Yun H. Synthesis and characterization of new nickel phosphates,  $\text{ANi}_4(\text{PO}_4)_3$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ) // Bull. Korean Chem. Soc. 2014. V. 35. P. 1225–1228.